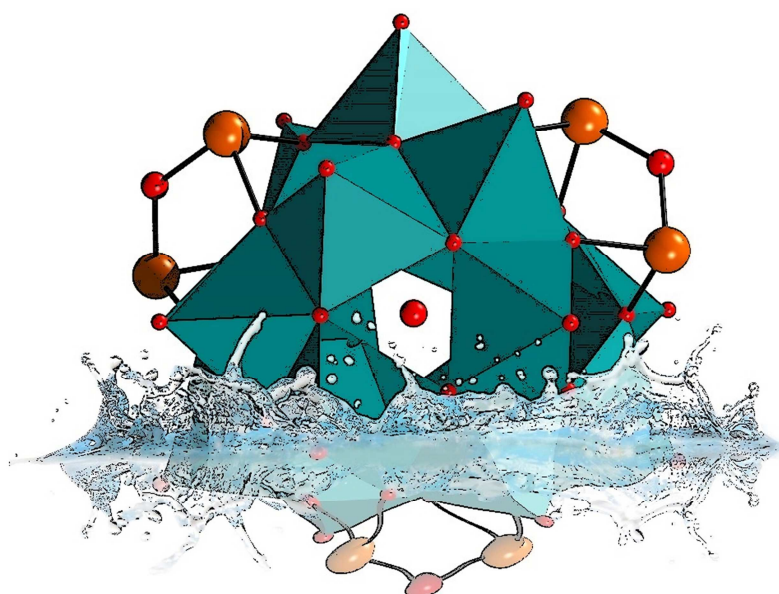


# Synthese und Charakterisierung neuartiger Polyoxometallate:

Löslichkeitsstudien, Transformationsreaktionen,  
*in-situ* Kristallisationskinetik sowie Integration von  
Heteroatomen und Übergangsmetallkomplexen



## Kumulative Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

**Michael Wendt**

Kiel 2016

Die Vorlage der Titelbild-Grafik stammt aus der Veröffentlichung: „M. Wendt, U. Warzok, C. Näther, J. van Leusen, P. Kögerler, C. A. Schalley, W. Bensch, Chem. Sci. 2016, 7, 2684“ und wurde für die Abbildung in dieser Dissertation abgeändert.



Referent/in: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

Koreferent/in: Prof. Dr. Christian Näther

Tag der Prüfung: 09.12.2016

Zum Druck genehmigt: Kiel, 02.02.2017

Prof. Dr. Natascha Oppelt, Dekanin der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät



## Kurzdarstellung

Die Darstellung und Charakterisierung Antimon- und Germanium-substituierter Polyoxovanadate (POVs), die chemische Modifizierung der ladungskompensierenden Übergangsmetall-Amin-Komplexe sowie die Synthese eines Vanadato-Polyoxowolframates standen im Fokus der vorliegenden Arbeit. In Summe konnten 15 neue Verbindungen synthetisiert und charakterisiert werden.

Besonders hervorzuheben ist die Synthese und Charakterisierung des ersten wasserlöslichen Hetero-POVs mit der Zusammensetzung  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  oder  $1$ ). Die umfassende Charakterisierung der chemischen Reaktivität dieser Verbindung erfolgte u. A. mit ESI-MS. Beim Auflösen der Verbindung in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  findet ein  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  Austausch statt, welcher durch das eingeschlossene Wassermolekül im Clusterzentrum katalysiert wird. Eine außergewöhnliche Beobachtung ist, dass der Cluster fünf Tage stabil in Lösung vorliegt und anschließend eine sukzessive *in-situ* Transformation in den Vanadium-ärmeren und Antimon-reicheren  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$ -Cluster erfolgt.

Die komplexe chemische Transformation des POV-Clusters konnte mit der Synthese der beiden Verbindungen  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  und  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot \text{phen} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  eindrucksvoll nachgewiesen werden. In der Verbindung  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  liegt das  $\beta$ -Isomer des  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$ -Clusters vor, in der Verbindung  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot \text{phen} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  das  $\alpha$ -Isomer. Ausgehend von der Symmetrie, chemischen Zusammensetzung und der Ladung der Ausgangsverbindung müssen bei der Transformation in die beiden Isomere von  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$  verschiedene strukturelle und chemische Reaktionen ablaufen, welche auch Platzwechsel der  $\text{VO}_5$ - und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ -Baueinheiten erfordern. Mit *in-situ* Röntgenbeugungsexperimenten konnte nachgewiesen werden, dass  $[\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  sehr schnell amorphisiert oder aufgelöst wird und nach einer Induktionsphase ist die Kristallisation von  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  in sehr kurzer Zeit abgeschlossen ist. Die Auswertung der Reaktionskinetik belegt, dass die heterogene Nukleation der ratenbestimmende Schritt für die Bildung des Produktes ist.

Bei der Reaktion von  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  mit  $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$  werden zwei  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ -Komplexe durch  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$ -Komplexe ausgetauscht und bei dem dritten Komplex werden die Ni-N-Bindungen zu einem en-Molekül durch Ni-O-Bindungen an benachbarte  $\{\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\}$ -Cluster ersetzt, so dass eine Kette aus alternierenden Clustern und  $[\text{Ni}(\text{en})_2]^{2+}$ -Komplexen gebildet wird.

Bei weiteren Synthesen konnten erstmals gemischte Ge-Sb-POVs präpariert und charakterisiert werden. In den Verbindungen  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}_3[\text{H}_4\text{V}_{15}\text{Sb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{46}] \cdot \text{en}$ ,  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}_3[\text{H}_3\text{V}_{15}\text{Sb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{45}]$  und  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{H}_3\text{V}_{14}\text{Sb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{45}]$  werden unterschiedliche Substitutionsmuster der Heteroatombaeinheiten beobachtet.



## Abstract

In this work the syntheses and characterizations of antimony and germanium substituted polyoxovanadates (POV) are presented. In total, 15 new POV compounds were synthesized containing antimony and/or germanium, modified charge balancing transition metal amine complexes or vanadium and tungsten in one polyoxometalate cluster.

The most important result is the synthesis and characterization of the first water soluble hetero POV with the sum formula  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0$  or  $1$ ). The comprehensive characterization of the chemical reactivity of this compound was done with ESI-MS accompanied by a variety of other analytic methods. Dissolution of the compound in  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  leads to a  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$  exchange catalyzed by the encapsulated water in the cluster core. An extraordinary observation is the stability of the compound for five days in water and a subsequent successive *in-situ* transformation into the vanadium richer and antimony poorer  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$  cluster.

The transformation reaction of this POV cluster is evidenced impressively by the isolation of the two compounds  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot \text{phen} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . The compound  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  contains the  $\beta$ -isomer of the  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$  cluster, while the  $\alpha$ -isomer is observed in  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot \text{phen} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Obviously, different structural and chemical rearrangements are required comparing the geometry, charge and chemical composition of the starting compound and those observed in the  $\{\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}\}$  cluster. The rearrangements include changes of the positions of  $\text{VO}_5$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  moieties in the cluster shell.

*In-situ* X-ray diffraction experiments demonstrate a fast amorphisation or dissolution of  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  followed by an induction period before crystallization of  $[\{\text{Ni}(\text{en})_2\}_2\text{V}_{14}\text{Sb}_8\text{O}_{42}] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$  starts, which is finished within a very short time. Evaluating the kinetic data suggest that heterogeneous nucleation is the rate-dominating step for the formation of the product.

During the reaction of  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}[\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})_x] \cdot \approx 15\text{H}_2\text{O}$  with  $[\text{Ni}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$  two  $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$  complexes are exchanged by  $[\text{Ni}(\text{phen})_3]^{2+}$  complexes. Two Ni-N bonds in the third complex are exchanged by Ni-O bonds connecting two adjacent  $\{\text{V}_{15}\text{Sb}_6\text{O}_{42}(\text{H}_2\text{O})\}$  clusters to form a chain structure.

In further syntheses, the first mixed Ge-Sb-POVs were obtained and fully characterized. The compounds  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}_3[\text{H}_4\text{V}_{15}\text{Sb}_2\text{Ge}_4\text{O}_{46}] \cdot \text{en}$ ,  $\{\text{Ni}(\text{en})_3\}_3[\text{H}_3\text{V}_{15}\text{Sb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{45}]$  and  $\{\text{Ni}(\text{phen})_3\}_2[\text{H}_3\text{V}_{14}\text{Sb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{45}]$  contain different patterns of substitution of the heteroatom positions.